



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. **TO2002 A 001124**

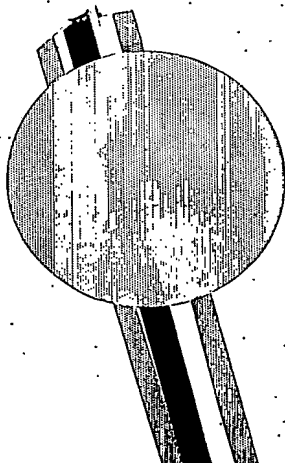


*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li **29 SET. 2003**

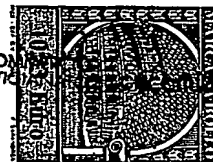
Per IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
D.ssa Paola Giuliano



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (1)

1) Denominazione CAVAGLIA' Giuliano CUB. PF
 Residenza 10020 PESSIONE FRAZ. DI CHIERI (TO) codice CVGGLN63M31C627J
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome VERGNANO Olimpia et altri cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza Studio Tecnico Brevettuale INTERPATENT SRL
 via Caboto n. 35 città Torino cap. 10129 (prov.) TO

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

VEDI SOPRA
 via _____ n. _____ città _____ cap. _____ (prov.) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez./cl/ec) _____ gruppo/sottogruppo _____

Reattore e metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET).

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) _____ 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE	
					Data	N° Protocollo
1) <u>CAVAGLIA' Giuliano</u>						
2) _____						

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 38: riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) _____
 Doc. 2) 2 PROV n. tav. 07: disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) _____
 Doc. 3) 1 RIS: lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale _____
 Doc. 4) 0 RIS: designazione inventore _____
 Doc. 5) 0 RIS: documenti di priorità con traduzione in italiano _____
 Doc. 6) 0 RIS: autorizzazione o atto di cessione _____
 Doc. 7) 0: nominativo completo del richiedente _____

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
confronto singole priorità	
____/____/____	____/____/____

8) attestati di versamento, totale lire _____

DUECENTONOVANTUNO/80 € ==

obbligatorio

COMPILATO IL 24 12 2002

FIRMA DEL (1) RICHIEDENTE (1)

OLIMPIA VERGNANO
 (IN COPPIA PER GLI ALTRI)

CONTINUA SUO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SUO SI

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA DI TORINO

codice 01

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

TO 2002A 001124

L'anno DUEMILADUE

il giorno VENTIQUATTRO

del mese di DICEMBRE

Il (1) richiedente (1) sopraindicato (1) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, con allegato di _____, per la concessione del brevetto sopraespresso.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL RICHIEDENTE

Vergnano

CAMERA DI COMMERCIO
 INDUSTRIA ARTIGIANATO
 DI TORINO



L'UFFICIALE ROGANTE

Silvana BUSSO

10,33 Euro

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA

NUMERO BREVETTO

TO 2002A 001124

DATA DI DEPOSITO

DATA DI RILASCIO

24/12/2002

11/1/2003

A. RICHIEDENTE (1)

Denominazione

Residenza

CAVAGLIA' Giuliano

10020 PESSIONE FRAZ. DI CHIERI (TO)

B. TITOLO

Reattore e metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET).

Classe proposta (sez./cl./scl) - []/[]/[]

(gruppo/sottogruppo) []/[]

L. RIASSUNTO

Reattore e metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET) allo scopo di ottenere un incremento della viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) di un flusso di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare, in cui è prevista la generazione di una pluralità di stadi fluidizzati in serie (109;309), essendo detto flusso di pre-polimeri per PET alimentato in detti stadi fluidizzati in serie (109;309) ed essendo un flusso di gas inerte alimentato in flusso incrociato oppure in controcorrente rispetto a detto flusso di pre-polimeri per PET.

M. DISEGNO

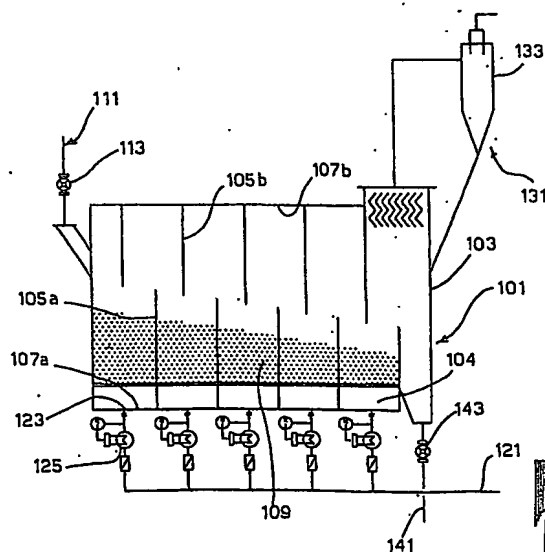


FIG. 1

CAMERA DI COMMERCIO,
INDUSTRIA, ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

Descrizione dell'Invenzione Industriale avente per titolo:

"Reattore e metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET)";

a nome: Giuliano CAVAGLIA, di nazionalità Italiana, residente in Via San

5 Marco, 1 - 10020 PESSIONE FRAZ. DI CHIERI (TO).

Depositata il **24 DIC. 2002** al N. **TO 2002A 001124**

La presente invenzione concerne un reattore ed un metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET).

10 Più precisamente, la presente invenzione concerne un reattore ed un metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET) allo scopo di ottenere un incremento della viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) di un flusso di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare.

In generale, il processo produttivo del PET comprende quattro fasi:
15 esterificazione, pre-condensazione, finitura e polimerizzazione in fase solida.

Nei processi convenzionali di polimerizzazione, le prime tre fasi sopra riportate vengono generalmente utilizzate per produrre cosiddetti pre-polimeri per la successiva fase di polimerizzazione in fase solida.

La polimerizzazione in fase solida è un processo di trattamento termico che
20 consente di aumentare il peso molecolare di un polimero, a seconda del tipo di prodotto finale che si desidera ottenere.

Come noto, il peso molecolare di un polimero può essere valutato attraverso la misura della sua viscosità intrinseca I.V. (Intrinsic Viscosity).

E' altresì noto che l'aumento del peso molecolare di un polimero può essere
25 ottenuto sottoponendo polimeri di basso peso molecolare (pre-polimeri),

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIETÀ PER GLI ALTRI)

Olivia Vergnano

preferibilmente in forma granulare, ad una fase di polimerizzazione in continuo in fase solida su letto fluidizzato.

Tale processo consente altresì di fornire polimeri a basso contenuto di acetaldeide, contenuto che deve essere inferiore a 1 p.p.m. per la produzione di
5 bottiglie in PET destinate all'uso alimentare.

I pre-polimeri alimentati alla fase di polimerizzazione in fase solida possono presentarsi nella forma di granuli completamente amorfi oppure di pastiglie parzialmente cristallizzate.

I granuli di PET amorfo sono termicamente stabili solamente fino alla
10 temperatura di transizione vetrosa, che è di circa 80 °C; tuttavia, la temperatura del processo di polimerizzazione in fase solida è superiore a 200 °C.

Sottoponendo i granuli di PET amorfo ad una fase di riscaldamento e mantenimento in temperatura al di sopra della temperatura di transizione
15 vetrosa si ottiene una progressiva cristallizzazione della massa polimerica, irrigidendo la natura stessa della matrice, ottenendo stabilità termica fino a valori di temperatura prossimi alla fusione (circa 235 °C).

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Per questo motivo pre-cristallizzatori e cristallizzatori sono unità
impiantistiche generalmente necessarie a monte del reattore di
20 polimerizzazione in fase solida tradizionale.

Lo scopo della fase di cristallizzazione prima della polimerizzazione in fase solida è quello di evitare l'agglomerazione dei granuli durante il processo di polimerizzazione, specialmente alle temperature più elevate.

Come noto, infatti, negli impianti industriali di polimerizzazione in fase solida
25 attualmente utilizzati è frequente il verificarsi del fenomeno

dell'agglomerazione dei granuli; questo problema è particolarmente evidente durante la polimerizzazione in continuo in fase solida in letto mobile di PET per la produzione di bottiglie destinate all'uso alimentare, quando la polimerizzazione è ottenuta a temperature sopra la temperatura di transizione
5 vetrosa del pre-polimero amorfo per PET, ma al di sotto del punto di fusione. Secondo i processi convenzionali oggi disponibili impiegati per la polimerizzazione in fase solida, il pre-polimero per PET (cristallizzato o parzialmente cristallizzato) viene introdotto dall'alto in un reattore verticale a letto mobile o statico per polimerizzazione in fase solida in cui il pre-polimero
10 si muove verso il basso per gravità a contatto con una corrente di gas inerte. Secondo l'arte nota, il gas inerte serve principalmente per rimuovere i sottoprodotti indesiderati, in particolare l'acetaldeide, che si producono durante la polimerizzazione, mentre il PET avanza gradualmente verso la parte bassa del reattore verticale.

15 In generale, vi sono tre importanti requisiti che devono essere soddisfatti per il corretto funzionamento di un metodo di polimerizzazione in continuo in fase solida.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO F. RED. (RI))

In primo luogo deve essere mantenuto un flusso regolare e continuo di granuli di PET.

20 Conseguentemente, è molto importante che l'agglomerazione dei granuli di PET sia evitata, in quanto ostacolerebbe il flusso regolare dei granuli e renderebbe difficoltoso lo scarico del prodotto dal reattore, provocando la perdita del controllo sull'impianto.

Secondariamente, deve essere assicurata una corretta combinazione di tempo
25 di permanenza e temperatura dei granuli nel reattore per ottenere il peso

molecolare desiderato misurabile, come anticipato, in termini di viscosità intrinseca I.V..

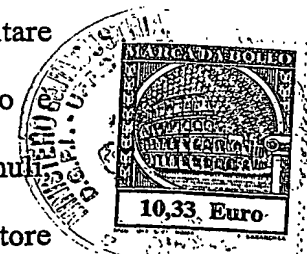
Dal momento che la velocità di reazione cresce con l'aumentare della temperatura e la I.V. cresce con l'aumentare del tempo di permanenza nel
5 reattore, è possibile ottenere la I.V. desiderata o imponendo un tempo di permanenza relativamente lungo, in combinazione con una temperatura relativamente bassa, oppure un tempo di permanenza corto in combinazione con una temperatura relativamente alta.

Tuttavia, la combinazione ideale di tempo di permanenza e temperatura deve
10 essere individuata tenendo conto del primo requisito indicato, cioè la necessità di mantenere un flusso lineare, evitando il fenomeno dell'agglomerazione dei granuli.

In terzo luogo è necessario che il regime del flusso dei granuli di PET trattati nel reattore per la polimerizzazione in fase solida, sia il più prossimo possibile
15 al comportamento ideale di flusso a pistone ("plug-flow"); in tal modo tutti i granuli di PET che transitano all'interno del reattore saranno sottoposti alle medesime condizioni di trattamento e si otterrà una distribuzione stretta del peso molecolare nel prodotto ottenuto e, più in generale, una distribuzione stretta degli attributi finali dei granuli polimerizzati che è un fattore chiave per
20 la corretta esecuzione delle fasi successive nella lavorazione del prodotto con accresciuto peso molecolare.

Per quanto riguarda il primo requisito, e cioè la necessità di evitare l'agglomerazione dei granuli di PET, va detto che questo fenomeno
principalmente influenzato dalla temperatura, dalla dimensione dei granuli
25 dall'altezza del letto, dalla velocità del flusso dei granuli all'interno del reattore

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)



e dalla morfologia del PET.

I granuli di PET che inizialmente si muovono liberamente in un letto mobile possono infatti incollarsi e formare grumi se, ad esempio, la temperatura o l'altezza del letto aumenta o se la velocità diminuisce.

- 5 In condizioni di polimerizzazione in fase solida il PET è solo parzialmente cristallizzato e conseguentemente un tale PET non è un corpo rigido, ma piuttosto è un corpo leggermente appiccicoso.

Poiché la tendenza a diventare appiccicoso nel PET aumenta con l'aumentare della temperatura, la tendenza all'agglomerazione aumenterà anch'essa con

- 10 l'aumentare della temperatura.

Si consideri un letto statico di granuli di PET mantenuti statici in un reattore cilindrico verticale per la polimerizzazione in fase solida.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

- In queste condizioni, alla temperatura di polimerizzazione ed alla pressione dovuta al peso del letto di granuli di PET, i granuli che devono essere
15 sottoposti a polimerizzazione si deformeranno l'uno sull'altro in corrispondenza dei punti di contatto e, col passare del tempo, i granuli di polimero tenderanno ad aggregarsi formando grumi di maggiori dimensioni.

- La soluzione più efficace per evitare il formarsi di grumi consiste nel rinnovare costantemente le superfici di contatto fra i granuli in modo tale che i granuli di
20 polimero non abbiano il tempo di deformarsi l'uno nell'altro.

Questo scopo viene raggiunto mantenendo un flusso costante di granuli di polimero ad una velocità sufficientemente elevata.

- Poiché la tendenza all'agglomerazione aumenta con l'aumentare della superficie specifica (area per unità di massa) o, più precisamente, con
25 l'aumentare dell'area di contatto dei granuli di polimero, essa aumenterà con il

diminuire della dimensione dei granuli di polimero.

Una dimensione ridotta dei granuli contribuisce ad accelerare il processo di polimerizzazione, tuttavia per contro accresce la tendenza dei granuli di polimero ad aggregarsi.

- 5 In presenza di granuli di piccole dimensioni è pertanto necessario controbilanciare l'aumentata tendenza all'agglomerazione con una diminuzione della temperatura che, per contro, riporta i valori finali di velocità di processo a quelli tipici di granuli di maggiori dimensioni trattati a temperatura più elevata.

- 10 Inoltre, se la dimensione dei granuli viene ridotta al di sotto di certi limiti, l'aggregazione si verifica praticamente a qualsiasi temperatura.

- In una situazione di letto statico o di letto mobile la pressione di compattazione sopportata dai granuli di polimero è approssimativamente proporzionale al peso dei granuli di polimero nel letto che, a sua volta, è
15 proporzionale all'altezza del letto sopra i granuli; pertanto, la tendenza all'aggregazione dei polimeri è maggiore alla base del letto e minore nella parte alta.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

- Da quanto sopra riferito risulta che i grumi di polimero generalmente iniziano a formarsi vicino alla base del letto; per questa ragione vi è un limite pratico
20 nell'altezza del letto di un reattore per la polimerizzazione in fase solida.

Ad una velocità di flusso sufficientemente elevata, i granuli di polimero cambiano la loro posizione relativa rispetto agli altri granuli (ad esempio per scorrimento) e viene pertanto evitato il formarsi di grumi.

- Dal momento che la velocità di modificazione delle aree di contatto dei granuli
25 di polimero e la riduzione della densità apparente del letto aumenta con

l'aumentare della velocità dei granuli, la tendenza all'agglomerazione del polimero nel reattore diminuirà con l'aumentare della velocità dei granuli.

Per ogni combinazione di temperatura del reattore, profondità del letto, e dimensione delle particelle esiste pertanto una velocità minima dei granuli
5 necessaria per evitare l'agglomerazione.

Per ciascuna dimensione e forma data dei granuli di polimero, la velocità minima per evitare l'agglomerazione aumenta con l'aumentare della temperatura e dell'altezza del letto.

Se la temperatura di polimerizzazione aumenta o se l'altezza del letto aumenta
10 sarà necessario impiegare una velocità maggiore; nel caso, ad esempio, di reattori verticali aventi dimensioni industriali, con produzioni che arrivano fino a 300 tonnellate metriche al giorno e che sono generalmente alti da 18 a 22 metri, è richiesta in genere una velocità di almeno 2 metri/ora.

Un impianto industriale per la polimerizzazione in fase solida ben progettato
15 deve essere in grado di produrre con continuità prodotti aventi viscosità intrinseca I.V. secondo le specifiche richieste ad una velocità di produzione sufficientemente elevata.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Gli impianti oggi in uso impiegano reattori singoli verticali cilindrici alti da 10
a 30 metri oppure reattori multipli sempre verticali; in questi impianti il
20 reattore lavora ad una temperatura compresa fra 200 e 230 °C e con una velocità di movimento dei granuli compresa fra 1,00 e 2,52 metri/ora.

Fra i suddetti intervalli di temperatura, altezza del letto e velocità dei granuli, può essere operata la scelta per ottenere un prodotto con la I.V. desiderata.

Questi impianti convenzionali oggi utilizzati consentono di produrre PET con
25 una I.V. compresa fra 0,72 e 0,86 dl/g, usando pre-polimeri per PET con una

I granuli di PET amorfo hanno valori di viscosità intrinseca generalmente compresi nell'intervallo $0,57 \div 0,62$ dl/g; il tempo di reazione necessario per

Normalmente, la I.V. del PET viene portata ai valori suddetti, commercialmente richiesti per la produzione di bottiglie, mediante processi di

In alcune applicazioni specifiche, ad esempio la polimerizzazione di prepolimeri per PET per la produzione di bottiglie standard, caratterizzati da valori di I.V. iniziale pari a 0,25-0,45 dl/g, è necessario aumentare detta I.V. di

Questo risultato è ottenibile con difficoltà e spesso non è ottenibile in un impianto convenzionale che usi reattori verticali.

In un processo convenzionale, vi sono due modi di aumentare la I.V. del prodotto; aumentare la temperatura del reattore o aumentare il tempo di

Il tempo di permanenza nel reattore è vincolato dall'altezza del letto e dalla velocità dei granuli; può essere aumentato o elevando l'altezza del letto o riducendo la velocità dei granuli.

25 non del tempo di permanenza a parità di velocità dei granuli.



Per contro, se la temperatura nel reattore viene aumentata per aumentare la I.V. del prodotto finale, la tendenza all'agglomerazione del polimero aumenterà conseguentemente.

Per evitare l'agglomerazione del polimero, l'altezza del letto deve essere ridotta
5 oppure la velocità dei granuli deve essere aumentata. Tuttavia, l'una e l'altra di queste variazioni riducono il tempo di permanenza nel reattore e vanificano l'effetto dell'aumento di temperatura.

Alternativamente, se si aumenta il tempo di permanenza nel reattore o aumentando l'altezza del letto (nell'ipotesi che il reattore sia sufficientemente
10 alto) o riducendo la velocità dei granuli si provoca l'aumento della tendenza all'agglomerazione del polimero.

Per evitare il fenomeno dell'agglomerazione la temperatura del reattore deve essere ridotta e questo ancora una volta vanifica l'effetto dell'aumento del tempo di permanenza sulla I.V. finale del prodotto.

15 Questi vincoli limitano la capacità degli impianti convenzionali, che impiegano reattori verticali singoli o multipli, nell'aumentare la viscosità intrinseca I.V. del polimero.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Una situazione analoga si incontra quando un impianto su scala industriale deve essere configurato con capacità superiore a 360 tonnellate metriche al
20 giorno per i processi in continuo convenzionali di polimerizzazione in fase solida.

Infatti, in un processo convenzionale vi sono due modi per raggiungere una elevata capacità di produzione dell'impianto: nuovamente aumentando la temperatura del reattore o aumentando il volume di prodotto ("hold-up") nel
25 reattore.

Per quanto riguarda gli inconvenienti derivanti dall'aumento di temperatura dovranno essere considerati gli stessi aspetti già esposti in precedenza.

Dall'altro lato il volume di prodotto ("hold-up") dei granuli di PET nel reattore è vincolato dall'altezza del letto, dal diametro del reattore e dalla velocità dei
5 granuli.

Se il volume di prodotto ("hold-up") è aumentato o aumentando l'altezza del letto o il diametro del reattore o diminuendo la velocità dei granuli, la tendenza all'agglomerazione del polimero risulterà anch'essa aumentata.

Conseguentemente, questi vincoli limitano la capacità massima dei processi di
10 polimerizzazione in fase solida convenzionali che utilizzano uno o più reattori verticali cilindrici.

Attualmente l'aumento di domanda di PET ha accresciuto la richiesta di procedimenti di polimerizzazione in fase solida con i quali sia possibile ottenere un maggiore incremento del peso molecolare del PET ed una
15 maggiore capacità di produzione, tipicamente superiore a 300 tonnellate metriche al giorno per singolo impianto.

Uno degli inconvenienti degli impianti secondo la tecnica nota è dovuto al
notevole ingombro verticale della struttura dell'impianto dovuto alla presenza dell'unità di pre-cristallizzazione la quale è montata sull'unità di
20 cristallizzazione, a sua volta montata sul reattore di polimerizzazione in fase solida.

Un secondo inconveniente è rappresentato dal lungo tempo di permanenza, all'interno del reattore convenzionale, necessario per ottenere l'incremento di I.V. desiderato partendo da pre-polimeri amorfi; ad esempio, per passare da
25 una I.V. di 0,60 dl/g a quella del prodotto finale, pari a 0,80 dl/g, nel caso di

OLIMPIA VERGNANO
IN PROPRIO

applicazione nella produzione di bottiglie standard destinate all'uso alimentare, occorre un tempo medio di permanenza pari a 15 ore.

Tale inconveniente è dovuto sostanzialmente a due fattori: al fatto che la cinetica di polimerizzazione in fase solida è legata alla diffusività dei prodotti gassosi di reazione dal cuore dei granuli all'esterno degli stessi ed al fatto che le fasi di pre-cristallizzazione e cristallizzazione, obbligatorie per assicurare scorrevolezza ai granuli nel reattore a letto mobile di polimerizzazione in fase solida convenzionale, limitano la porzione di matrice polimerica suscettibile di reazione, essendo la sola parte non cristallina interessata dalla reazione. Una soluzione nota ai problemi suddetti consiste nell'impiego di sabbia per PET con granuli sferici di dimensione sufficientemente piccola (tipicamente $100 \div 200 \mu\text{m}$) e di gran quantità di gas inerte nel reattore.

Grazie a questi accorgimenti è stato possibile evitare la fase di pre-cristallizzazione e di cristallizzazione, il tempo di reazione è stato ridotto ed il reattore di polimerizzazione in fase solida assume dimensioni inferiori.

La soluzione suddetta non è tuttavia ottimale dal punto di vista del costo, dal punto di vista dell'ingombro del reattore, della I.V. raggiungibile e del tempo di reazione.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Un primo scopo della presente invenzione è pertanto quello di provvedere un reattore perfezionato per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET) allo scopo di ottenere un incremento della viscosità intrinseca I.V. consentendo di superare le limitazioni dei processi finora noti, cioè riducendo il tempo di processo e la dimensione del reattore.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di provvedere un reattore ed un metodo di polimerizzazione in fase solida di PET che permetta di ottenere elevate

capacità di produzione.

Negli impianti di polimerizzazione in fase solida anche la velocità del flusso di gas deve essere sufficiente per rimuovere efficacemente i sottoprodotti della reazione; infatti, un eccesso di gas fa aumentare i costi sia per il suo
5 approvvigionamento sia per la sua rigenerazione ed evacuazione.

Pertanto, un ulteriore scopo dell'invenzione è di provvedere un reattore ed un metodo di polimerizzazione in fase solida che consenta di ridurre i costi derivanti dall'impiego di gas.

Questo ed altri scopi sono ottenuti con il reattore ed il metodo come
10 rivendicati nelle unite rivendicazioni.

Vantaggiosamente, grazie alla previsione di una pluralità di stadi fluidizzati per realizzare la polimerizzazione in continuo in fase solida di un flusso di prepolimeri per PET a basso peso molecolare, si consegue una polimerizzazione fino al grado voluto di I.V., in un tempo di reazione contenuto, utilizzando un
15 reattore compatto.

Vantaggiosamente, il reattore ed il metodo secondo l'invenzione consentono di evitare inoltre fenomeni di aggregazione e altri effetti secondari indesiderati pur ottenendo incrementi nel peso molecolare del PET trattato superiori rispetto a quelli ottenibili con i processi convenzionali dell'arte nota.

20 Il reattore ed il metodo secondo l'invenzione consentono inoltre di ottenere un elevato grado di flusso a pistone ("plug flow") e, conseguentemente, un'elevata omogeneità ed uniformità del prodotto finale.

Vantaggiosamente, inoltre, il reattore secondo l'invenzione consente di ottenere maggiori capacità produttive rispetto agli impianti che sfruttano i
25 procedimenti convenzionali.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)



Sempre secondo l'invenzione è inoltre possibile vantaggiosamente ottenere una riduzione del consumo di energia grazie al ridotto ΔP richiesto per il gas rispetto ai processi convenzionali.

5 La determinazione del numero ottimale di stadi fluidizzati è stata effettuata sperimentalmente, utilizzando sia un modello costituito da reattori a letto fluidizzato singolo posti in serie, sia un modello a reattore fluidizzato in cui è generata una pluralità di stadi fluidizzati.

L'invenzione verrà ora descritta più dettagliatamente con particolare riferimento alle figure allegate, fornite a titolo d'esempio non limitativo, in
10 cui:

- la Figura 1 è uno schema di una prima forma di realizzazione dell'invenzione;
- le Figure da 2A a 2E mostrano le curve di alcune grandezze significative per l'ottenimento degli scopi dell'invenzione;
- 15 - la Figura 3 è uno schema di una seconda forma di realizzazione dell'invenzione.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

- Con riferimento alla Figura 1 è illustrato un reattore 101 comprendente un involucro 103, di forma sostanzialmente parallelepipedica, disposto orizzontalmente.
- 20 Una prima linea di alimentazione 111, dotata di dispositivo 113 (ad esempio, una rotocella) per controllare la portata di pre-polimero amorfo di PET alimentato nonché per evitare la fuoriuscita di gas, è prevista per alimentare dall'alto, all'interno del reattore 101, un flusso continuo di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare.
- 25 Una seconda linea di alimentazione 121 per il gas è prevista per alimentare dal

basso, all'interno del reattore 101, mediante erogatori 123 un flusso di gas inerte, preferibilmente azoto, in flusso incrociato rispetto al flusso del pre-polimero all'interno del reattore 101.

Un circuito 131 collegato al reattore 101 è previsto per la purificazione del gas
5 e il recupero di particelle di pre-polimero mediante un separatore appropriato 133, quale ad esempio un ciclone.

Una terza linea di scarico 141, provvista di dispositivo 143 (ad esempio, una rotocella) per scaricare il PET dopo polimerizzazione in fase solida nonché per evitare la fuoriuscita di gas, è prevista collegata inferiormente alla base del
10 reattore 101 per lo scarico del prodotto polimerizzato.

Vantaggiosamente, secondo l'invenzione, all'interno del reattore 101 sono previsti setti verticali inferiori 105a, fissati alla base del reattore 101 e setti verticali superiori 105b, fissati al soffitto del reattore 101.

Detti setti 105a e 105b sono preferibilmente ottenuti mediante piastre
15 metalliche fissate, ad esempio mediante saldatura, rispettivamente alla base 107a dell'involucro 103 ed al soffitto 107b dell'involucro 103.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Inoltre, detti setti 105a presentano altezza decrescente secondo il verso di avanzamento del flusso di polimero, mentre detti setti 105b presentano altezza crescente secondo lo stesso verso in modo da evitare che il flusso di polimero
20 possa "saltare" uno o più degli stadi fluidizzati 109.

Detti setti 105a e 105b sono inoltre separati in modo da definire fra loro corrispondenti stadi fluidizzati 109, generati grazie all'azione del flusso di gas contrario proveniente dal fondo forato 104 dell'involucro 103.

Vantaggiosamente, secondo l'invenzione detti erogatori 123 sono in numero
25 tale e disposti in modo tale da produrre un sufficiente flusso di gas in

corrispondenza di ciascun stadio fluidizzato 109.

Inoltre, ciascun erogatore 123 o ciascun gruppo di erogatori 123 associato allo stesso stadio fluidizzato, è dotato di dispositivo di riscaldamento 125 atto a portare il gas inerte che fluisce attraverso il fondo 104 del reattore 101 alla
5 temperatura desiderata.

In tal modo, sempre secondo l'invenzione, ciascun stadio fluidizzato 109 potrà ricevere gas inerte alla temperatura ottimale scelta in funzione del grado di polimerizzazione raggiunto all'interno del reattore 101 ottenendo in tal modo un processo non isotermico.

10 Secondo l'invenzione, il flusso di pre-polimeri, proveniente dalla linea di alimentazione 111, attraversa una pluralità di stadi fluidizzati 109, prima di raggiungere la linea 141 di scarico disposta a valle dell'ultimo stadio fluidizzato.

Durante l'attraversamento del reattore 101 i pre-polimeri vengono
15 convenientemente polimerizzati raggiungendo la desiderata viscosità intrinseca I.V..

Secondo l'invenzione, il valore della viscosità intrinseca raggiunta al termine della reazione è funzione del numero di stadi fluidizzati.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER IL LAVORO)

Come apparirà evidente dalla descrizione che segue, detti stadi fluidizzati sono
20 preferibilmente in numero di cinque.

Allo scopo di ottimizzare il numero di stadi fluidizzati da generare all'interno del reattore sono state effettuate alcune simulazioni utilizzando come modello un impianto provvisto di una pluralità di reattori a letto fluidizzato singolo disposti in serie.

25 Riferendoci alle figure 2A e 2B è mostrato l'andamento del valore finale della

I.V. media in funzione del numero di reattori in detto modello di impianto.

La figura 2A si riferisce al caso di impiego di pre-polimeri con I.V. iniziale uguale a 0,30 dl/g, con tempo di permanenza complessivo pari a tre ore e con temperatura di reazione in ciascun reattore di 210 °C (curva T1), 220 °C (curva T2) e 230 °C (curva T3).

Come si potrà notare osservando l'andamento delle tre curve T1, T2 e T3, il numero di reattori a letto fluidizzato singolo oltre il quale l'aumento di I.V. finale non è più significativo è di circa cinque.

La figura 2B si riferisce al caso di tempo di permanenza complessivo pari a cinque ore e con temperatura di reazione in ciascun reattore costante pari a 220 °C e con impiego di pre-polimeri con I.V. iniziale uguale a 0,20 dl/g (curva V1), 0,26 dl/g (curva V2) e 0,30 dl/g (curva V3).

Come si potrà notare osservando l'andamento delle tre curve V1, V2 e V3, il numero di reattori a letto fluidizzato singolo oltre il quale l'aumento di I.V. finale non è più significativo è di circa cinque.

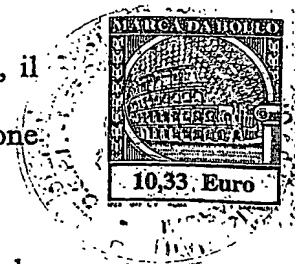
Riferendoci alla figura 2C è mostrato l'andamento del valore finale della I.V. media in funzione del tempo di reazione per ottenere la polimerizzazione desiderata.

La figura 2C si riferisce al caso di impiego di pre-polimeri con I.V. iniziale uguale a 0,30 dl/g, con temperatura di reazione pari 230 °C e con numero di stadi fluidizzati pari uno (curva S1), cinque (curva S2) e venti (curva S3).

Come si potrà notare osservando l'andamento delle tre curve S1, S2 e S3, il numero di stadi fluidizzati oltre il quale non si ha una significativa riduzione del tempo di reazione è di circa cinque.

La figura 2D si riferisce al caso di impiego di pre-polimeri con I.V. iniziale

OLIMPIA VERGNANO
UN PROPRIO E PER GLI ALTRI



uguale a 0,30 dl/g, in un impianto con cinque stadi fluidizzati e con temperatura di reazione pari 210 °C (curva T4), 220 °C (curva T5) e 230 °C (curva T6).

5 Come si potrà notare osservando l'andamento delle tre curve T4, T5 e T6, in un impianto che prevede cinque stadi fluidizzati, volendo raggiungere un valore di viscosità intrinseca finale I.V. pari a circa 0,84 dl/g più la temperatura di reazione è elevata e maggiore è la riduzione del tempo di reazione.

La figura 2E si riferisce al caso di un impianto con cinque stadi fluidizzati, con
10 temperatura di 230 °C e con impiego di pre-polimeri con I.V. iniziale uguale a 0,20 dl/g (curva V4) e 0,30 dl/g (curva V5).

Come si potrà notare osservando l'andamento delle due curve V4 e V5, in un impianto che prevede cinque stadi fluidizzati, volendo raggiungere un valore di viscosità intrinseca finale I.V. pari a circa 0,84 dl/g, un modesto aumento
15 della I.V. iniziale del pre-polimero comporta una considerevole riduzione del tempo di reazione.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Con riferimento alla Figura 3 è illustrata una seconda forma di realizzazione dell'invenzione in cui è previsto un reattore 301 comprendente un involucro 303, di forma sostanzialmente cilindrica, disposto verticalmente.

20 Una prima linea di alimentazione 311, dotata di dispositivo 313 (ad esempio, una rotocella) per controllare la portata di pre-polimero amorfo di PET alimentato nonché per evitare la fuoriuscita di gas, è prevista per alimentare dall'alto, all'interno del reattore 301, un flusso continuo di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare, preferibilmente sabbia per PET con granuli di
25 dimensione compresa nell'intervallo 100 ÷ 200 µm.

Una seconda linea di alimentazione 321 per il gas è prevista per alimentare dal basso, all'interno del reattore 301, mediante erogatori 323 un flusso di gas inerte, preferibilmente azoto, in controcorrente rispetto al flusso discendente del pre-polimero all'interno del reattore 301.

- 5 Un circuito 331 collegato alla parte alta del reattore 301 è previsto per la purificazione del gas e il recupero di particelle di pre-polimero mediante un separatore appropriato 333, quale ad esempio un ciclone.

Una terza linea di scarico 341, provvista di dispositivo 343 (ad esempio, una rotocella) per scaricare il PET dopo polimerizzazione in fase solida nonché per
10 evitare la fuoriuscita di gas, è prevista collegata inferiormente alla base del reattore 301 per lo scarico del prodotto polimerizzato.

Vantaggiosamente, secondo l'invenzione, all'interno del reattore 301 sono previste delle mensole 305 inclinate verso il basso, e sporgenti radialmente all'interno dell'involucro 303 del reattore 301.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

- 15 Dette mensole 305 sono preferibilmente ottenute mediante piastre metalliche forate fissate, ad esempio mediante saldatura, alla parete interna 307 dell'involucro 303 in modo da estendersi sostanzialmente fino alla mezzeria della camera definita all'interno dell'involucro 303.

Dette mensole 305 sono inoltre preferibilmente disposte sfalsate in modo da
20 definire all'interno del reattore 301 un percorso obbligato che costringe il flusso di pre-polimeri ad attraversare almeno due o più piastre sulle quali, grazie all'azione del flusso contrario di gas, vengono in tal modo a generarsi corrispondenti stadi fluidizzati 309.

Secondo l'invenzione, il flusso di pre-polimeri, proveniente dalla linea di
25 alimentazione 311, attraversa una pluralità di stadi fluidizzati 309, prima di

raggiungere il fondo del reattore ed essere evacuato attraverso la linea 341 di scarico.

Durante l'attraversamento del reattore 301 i pre-polimeri vengono convenientemente polimerizzati raggiungendo la desiderata viscosità intrinseca I.V..

Secondo l'invenzione, il valore della viscosità intrinseca raggiunta al termine della reazione è funzione del numero di stadi fluidizzati.

Come risulta evidente dalla descrizione che precede, detti stadi fluidizzati sono preferibilmente in numero di cinque.

10 Con riferimento alla forma di realizzazione di Fig.1 vengono nel seguito esposti tre esempi di esecuzione.

Esempio 1

Sono stati condotti alcuni test con "sabbia di PET" in un impianto pilota comprendente un reattore 101 fluidizzato a cinque stadi in serie, di forma parallelepipedica.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

A valle del reattore, dopo il dispositivo 143 che in questo esempio era costituito da un dispositivo a rotocella a tenuta di gas, era prevista una stazione di raffreddamento del tipo a letto fluidizzato (a stadio singolo) in cui è stata utilizzata aria quale mezzo di trasferimento del calore e di fluidizzazione.

20 Il reattore 101 di polimerizzazione in fase solida, come già detto, è un reattore fluidizzato multistadio (cinque stadi posti in serie) di forma parallelepipedica, 1.400 mm X 500 mm di base (area totale piastra di distribuzione gas) e 3.200 mm di altezza, in cui l'alimentazione del solido avviene da una estremità del lato lungo e lo stesso progressivamente reagisce passando per stramazzo,

25 secondo modalità assimilabili a quelle di un fluido, da uno stadio al successivo

e in cui il gas di fluidizzazione, trasferimento del calore e rimozione dei sottoprodotti gassosi di reazione, viene alimentato in flusso incrociato rispetto alla fase solida.

I cinque stadi equivolume, totalmente indipendenti, sia dal punto di vista della fluidodinamica del gas, sia da quella del solido, sono ricavati mediante setti divisorii 105a di altezza decrescente (rispettivamente di 2.000, 1.900, 1.800, 1.700 e 1.600 mm).

Per evitare il "salto" di uno o più stadi da parte della "sabbia di PET", in prossimità della mezzeria di ogni stadio, è stato inserito un deflettore discendente (non mostrato) con apertura nella parte alta, detta apertura essendo finalizzata a consentire l'evacuazione del gas uscente dai singoli stadi, evitando accelerazioni del gas stesso in prossimità degli stramazzi.

Ogni stadio riceve dal basso il gas caldo, attraverso una piastra di distribuzione costituita da una lastra di acciaio sinterizzato, la cui porosità è pari al 6,2% e che assicura una perdita di carico di 50 mbar circa, in modo da garantire una uniforme distribuzione del gas stesso.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Ciascuno stadio, come detto previamente, ha circuito dedicato di alimentazione del gas e questo è costituito da valvola a farfalla di regolazione di portata, riscaldatore elettrico asservito a controllore di temperatura del gas e "camera di calma" sovrastata dalla succitata lastra sinterizzata di distribuzione di gas.

Dopo aver svolto le sue molteplici funzioni (trasferimento di calore, fluidizzazione e rimozione dei sottoprodotti gassosi di reazione) il gas viene espulso dal reattore 101 passando attraverso dapprima ad un separatore inerziale (ad esempio, a lamelle) e successivamente ad un separatore



centrifugo (ad esempio, un ciclone) 133, atti entrambi alla separazione delle eventuali particelle di "sabbia di PET" trascinate.

La velocità del gas impiegata è pari a 3 volte la velocità di minima fluidizzazione per il primo stadio e 2 volte la velocità di minima fluidizzazione per gli stadi dal 2° al 5°, questo per creare un più alto grado di vuoto nel primo stadio fluidizzato, in modo da contrastare la tendenza all'agglomerazione della "sabbia di PET" amorfa fredda alimentata, mentre, per gli stadi dal 2° al 5°, essendo la "sabbia di PET" a valori di cristallinità via via crescenti (come conseguenza del mantenimento in temperatura), detto rischio di agglomerazione perde consistenza.

Il gas è costituito da azoto (purezza: 99,99% in peso) con un punto di rugiada pari a -45°C .

Per il test di policondensazione in fase solida è stata utilizzata "sabbia di PET" costituita da particelle di dimensione $200\text{ }\mu\text{m}$ (più precisamente: $99,9\% < 220\text{ }\mu\text{m}$ e $0,1\% < 180\text{ }\mu\text{m}$) di PET amorfo contenenti il 2,0% in peso di acido isoftalico ed aventi un punto di fusione pari a 251°C .

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Il flusso dei granuli di PET è stato di 250 kg/h ; l'hold-up totale di solido nei cinque stadi (alle condizioni di fluidizzazione di cui sopra) è stato misurato in 360 kg (pesata della massa di "sabbia di PET" contenuta nei cinque stadi fermando l'alimentazione del gas): si deduce un tempo medio di permanenza del solido pari a 1 ora e 25 minuti ($360\text{ kg} / 250\text{ kg/h}$). La viscosità intrinseca di partenza del pre-polimero era di $0,30 \pm 0,005\text{ dl/g}$; il contenuto di acetaldeide era di 47 p.p.m.; la temperatura dei granuli di PET all'ingresso del reattore era di 23°C .

La temperatura del gas alimentato ai cinque stadi era di $228 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

La stessa "sabbia di PET", dopo polimerizzazione in fase solida, all'uscita del reattore presentava una viscosità intrinseca finale di $0,82 \pm 0,01$ dl/g.

Esempio 2

In questo secondo esempio di esecuzione del metodo secondo l'invenzione
5 sono state mantenute tutte le condizioni del primo esempio, ad eccezione della temperatura del gas alimentato, che è stata impostata come segue:

I° stadio: $228 \pm 0,5$ °C;

II° stadio: $229 \pm 0,5$ °C;

III° stadio: $229 \pm 0,5$ °C;

10 IV° stadio: $230 \pm 0,5$ °C;

V° stadio: $230 \pm 0,5$ °C.

La "sabbia di PET", dopo polimerizzazione in fase solida, all'uscita del reattore presentava una viscosità intrinseca finale di $0,854 \pm 0,01$ dl/g.

Esempio 3

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

15 In questo terzo esempio di esecuzione del metodo secondo l'invenzione sono state mantenute tutte le condizioni del primo esempio, ad eccezione della viscosità intrinseca della "sabbia di PET" amorfo alimentata e della temperatura del gas alimentato ai cinque stadi.

In particolare, sono state usate "sabbie di PET" amorfo ai seguenti quattro
20 diversi parametri di viscosità intrinseca: $0,26 \pm 0,005$ dl/g; $0,36 \pm 0,005$ dl/g; $0,45 \pm 0,005$ dl/g; $0,58 \pm 0,005$ dl/g. In tutti questi test è stata fatta variare la temperatura di alimentazione del gas (temperatura del gas identica per i cinque stadi), in modo da ottenere sulla "sabbia di PET" dopo polimerizzazione una viscosità intrinseca finale di $0,82$ dl/g.

25 Ovviamente, non avendo cambiato portata di alimentazione del solido e del

gas, il tempo medio di permanenza del solido è rimasto pari a 1 ora e 25 minuti.

Le temperature del gas, per ottenere con le quattro diverse "sabbie di PET" di partenza la stessa viscosità intrinseca finale del PET polimerizzato in fase solida di 0,82 dl/g, sono state rispettivamente: $229 \pm 0,5$ °C, $225 \pm 0,5$ °C, $218 \pm 0,5$ °C, $211 \pm 0,5$ °C.

In ognuna delle condizioni provate, la fluttuazione della viscosità intrinseca finale è stata osservata essere pari a $\pm 0,01$ dl/g, corrispondente ad un incremento della fluttuazione della viscosità intrinseca finale dovuta alla polimerizzazione in fase solida di $\pm 0,005$ dl/g, a conferma del buon comportamento a "plug flow" ottenuto sulla fase solida tramite il processo multistadio in serie.

Si noti che in processi di polimerizzazione in fase solida convenzionali, quali quelli realizzati in un reattore a letto mobile, cilindrico ad asse verticale, l'incremento della fluttuazione della viscosità intrinseca finale dovuta alla polimerizzazione in fase solida è pari a $\pm 0,01 \div \pm 0,015$ dl/g.

OLIMPIA VERCELLANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Lo stesso test è stato condotto anche con un reattore convenzionale cilindrico verticale a letto mobile con diametro interno di 1,6 metri altezza del letto di 8 metri e velocità di discesa della "sabbia di PET" di 0,42 metri/ora.

La "sabbia di PET", in questo caso è stata previamente cristallizzata ad un grado di cristallinità $X_c = 38\%$, in modo da conferire adeguata scorrevolezza per il successivo reattore a letto mobile, mediante riscaldamento e mantenimento a temperatura di 200 °C per 5 minuti.

Tutte le prove eseguite con questa configurazione di impianto hanno evidenziato una temperatura limite di processo pari a $216 \pm 0,5$ °C, oltre la

quale si iniziavano ad evidenziare fenomeni irreversibili di aggregazione fra le particelle con progressiva perdita della scorrevolezza.

Solo per la "sabbia di PET" a I.V. iniziale pari a $0,45 \pm 0,005$ dl/g e quella a I.V. iniziale pari a $0,58 \pm 0,005$ dl/g è stato possibile polimerizzare in fase
5 solida, ottenendo una I.V. finale pari a 0,82 dl/g.

Nel primo caso il tempo di permanenza è stato di 16 ore ad una temperatura di $215 \pm 0,5$ °C e nel secondo di 9,5 ore ad una temperatura di $215 \pm 0,5$ °C.

L'esempio illustrato indica chiaramente come un reattore convenzionale cilindrico verticale a letto mobile mostri una temperatura massima limite ed un
10 limite all'incremento di viscosità intrinseca ottenibile mantenendo fisso il reattore, l'altezza e la velocità del letto.

In questo caso specifico, la temperatura massima permessa del reattore era di circa 215 °C e il massimo incremento di viscosità intrinseca ottenibile era di circa 0,37 dl/g (0,82 finale - 0,45 iniziale) con un letto del reattore alto 8 metri
15 ad una velocità di 0,42 metri/ora.

Da quanto sopra esposto emerge chiaramente che il metodo secondo l'invenzione consente di ottenere un maggiore incremento del peso molecolare del PET e di operare ad una temperatura molto al di sopra di quelle utilizzate in precedenza con i procedimenti a letto mobile convenzionali, senza la
20 formazione di aggregazioni ed altri effetti non desiderati e raggiungendo un buon risultato in termini di uniformità degli attributi finali del prodotto, grazie al comportamento "plug flow" (o "flusso a pistone") sulla fase solida mediante la pluralità di stadi fluidizzati in serie.

L'invenzione sarà inoltre vantaggiosamente applicabile a qualsiasi poliestere
25 che possa essere polimerizzato in fase solida. I poliesteri più comuni atti ad

OLIMPIA VENTURA
IN PROPRIO E POSSESSO



essere impiegati nella presente invenzione hanno perlomeno all'incirca il 75% molare delle loro frazioni acide costituite da un acido dicarbossilico aromatico quale acido tereftalico, acido isoftalico, o un acido naftalendicarbossilico (preferibilmente 2,6-) con le frazioni dioliche costituite da glicoli quali etilenglicole, butilenglicole, 1,4-dimetilolcicloesano e simili o dioli aromatici quali idrochinone e pirocatechina. Detti poliesteri possono contenere altri acidi dicarbossilici quali acido adipico, acido isoftalico, acido sebacico e simili. Omopolimeri polietilentereftalato, polietilenisofталato, polietilennaftalato e polibutilentereftalato sono esempi rappresentativi di tali poliesteri.

10 Miscele di vari poliesteri possono anche essere polimerizzate in fase solida nel processo secondo l'invenzione. I pre-polimeri di poliestere (poliesteri amorfi di partenza) utilizzati nella presente invenzione possono essere ottenuti in qualsiasi modo, ma tipicamente sono preparati con tecniche convenzionali di polimerizzazione in fase fusa. Questi pre-polimeri di poliestere hanno una I.V.

15 iniziale di almeno circa 0,2 dl/g come misurato in un sistema solvente 60:40 (in peso): fenolo + 1,1,2,2-tetracloroetano ad una temperatura di 30 °C. Il grado a cui il pre-polimero di polietilentereftalato può essere polimerizzato allo stato solido dipende anche dal contenuto in gruppi con terminale carbossilico (i.e. -COOH) del pre-polimero. Generalmente i pre-polimeri che

20 hanno un contenuto in gruppi con terminale carbossilico compreso tra circa 18% e circa 40% raggiungono il massimo grado di polimerizzazione in fase solida. Si preferisce che detti pre-polimeri abbiano un contenuto in gruppi con terminale carbossilico compreso tra 24% e 33%. (si veda ad esempio US 4,238,593). Pre-polimeri di poliestere adeguati che possono essere

25 polimerizzati in fase solida utilizzando la presente invenzione sono costituiti

OLIMPIA VER 1.206
(IN PROPRIO FIDUCIARIO)

da una o più componenti diacide ed una o più componenti dioliche. Le componenti diacide nei poliesteri sono normalmente acidi alchildicarbossilici contenenti da 4 a 36 atomi di carbonio, diesteri di acidi alchildicarbossilici contenenti da 6 a 38 atomi di carbonio, acidi arildicarbossilici contenenti da 8 a 20 atomi di carbonio, diesteri di acidi arildicarbossilici contenenti da 10 a 22 atomi di carbonio, acidi arildicarbossilici alchil-sostituiti contenenti da 9 a 22 atomi di carbonio, o diesteri di acidi arildicarbossilici alchil-sostituiti contenenti da 11 a 22 atomi di carbonio. Gli acidi alchildicarbossilici preferiti contengono da 4 a 12 atomi di carbonio. Alcuni esempi rappresentativi di tali acidi alchildicarbossilici comprendono acido glutarico, acido adipico, acido pimelico e simili. I diesteri preferiti di acidi alchildicarbossilici contengono da 6 a 12 atomi di carbonio. Un esempio rappresentativo di un tale diestere di acido alchildicarbossilico è l'acido azelaico. Gli acidi arildicarbossilici preferiti contengono da 8 a 16 atomi di carbonio. Alcuni esempi rappresentativi di acidi arildicarbossilici sono l'acido tereftalico, l'acido isoftalico e l'acido ortoftalico. I diesteri preferiti di acidi arildicarbossilici contengono da 10 a 18 atomi di carbonio. Alcuni esempi rappresentativi di diesteri di acidi arildicarbossilici comprendono dietiltereftalato, dietilisofthalato, dietilortoftalato, dimetilnaftalato, dietilnaftalato e simili. Gli acidi arildicarbossilici alchil-sostituiti preferiti contengono da 9 a 16 atomi di carbonio e i diesteri preferiti di acidi arildicarbossilici alchil-sostituiti contengono da 11 a 15 atomi di carbonio.

La componente diolica dei pre-polimeri di poliestere è di norma costituita da glicoli contenenti da 2 a 12 atomi di carbonio, glicoleteri contenenti da 4 a 12 atomi di carbonio, e polieterglicoli aventi la formula strutturale HO—(A—

O).sub.n -H in cui A è un gruppo alchilene contenente da 2 a 6 atomi di carbonio ed in cui n è un numero intero da 2 a 400. Generalmente detti polieterglicoli avranno un peso molecolare compreso tra 400 e circa 4000. I glicoli preferiti conterranno normalmente da 2 a 8 atomi di carbonio e più
5 preferibilmente da 4 a 8 atomi di carbonio. Alcuni esempi rappresentativi di glicoli che possono essere utilizzati come componente diolica comprendono etilenglicole, 1,3-propilenglicole, 1,2-propilenglicole, 2,2-dietil-1,3-propandiolo, 2,2-dimetil-1,3-propandiolo, 2-butil-1,3-propandiolo, 2-etil-2-isobutil-1,3-propandiolo, 1,3-butandiolo, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo, 1,6-
10 esandiolo, 2,2,4-trimetil-1,6-esandiolo, 1,3-cicloesandimetanolo, 1,4-cicloesandimetanolo e 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutandiolo. Alcuni esempi rappresentativi di polieterglicoli che possono essere utilizzati comprendono politetrametilenglicole e polietilenglicole.

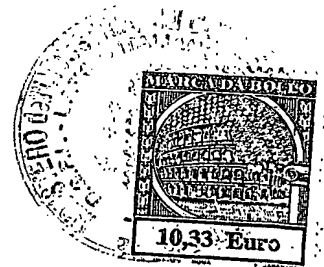
OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Pre-polimeri di poliestere ramificati possono anche essere polimerizzati in fase
15 solida nel processo della presente invenzione. Tali poliesteri ramificati normalmente contengono agenti ramificanti aventi tre o più gruppi funzionali e preferibilmente tre o quattro gruppi funzionali. Gruppi funzionali reattivi possono essere gruppi carbossilici o gruppi idrossilici alifatici. L'agente ramificante utilizzato in detti poliesteri ramificati può opzionalmente
20 contenere sia gruppi carbossilici sia gruppi idrossilici. Esempi di agenti ramificanti acidici comprendono acido trimesico, acido trimellitico, acido piromellitico, acido butantetracarbossilico, acidi naftalentricarbossilici e acidi cicloesan-1,3,5-tricarbossilici. Alcuni esempi rappresentativi di agenti ramificanti idrossilici (polioli) comprendono glicerina, trimetilolpropano,
25 pentaeritritolo, dipentaeritritolo, 1,2,6-esantriolo e 1,3,5-trimetilolbenzene.

Generalmente da 0 a 3% di un poliolo contenente da 3 a 12 atomi di carbonio sarà impiegato come agente ramificante (basato sulla componente diolica totale).

- 5 Poliesteri ad elevata resistenza che utilizzano almeno una diimmide bisidrossialchilpiromellitica nella loro componente diolica possono anche essere polimerizzati allo stato solido. La componente diolica in questi poliesteri conterrà normalmente da 5 a 50% molare di uno o più diimmidi bisidrossialchilpiromellitiche e preferibilmente sarà costituito da 10 a 25% molare da almeno una diimmide bisidrossialchilpiromellitica. La parte restante
- 10 della componente diolica è costituita da dioli copolimerizzabili aggiuntivi.
-

OLIMPIA VERGNANI
IN PROPRIO E PER GLI ALTRI



RIVENDICAZIONI

1. Reattore (101;301) per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET), comprendente:
 - un involucro (103;303);
 - 5 - una linea di alimentazione (111;311) per alimentare un flusso di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare in detto reattore (101;301);
 - una linea per gas (121;321) per alimentare, mediante erogatori (123;323), un gas in detto reattore (101;301);
 - una linea di scarico (141;341) collegata inferiormente alla base del
 - 10 reattore (101;301) per lo scarico del prodotto polimerizzato;
 - un circuito (131;331) collegato al reattore (101;301) per la purificazione del gas e il recupero di particelle di pre-polimero mediante un separatore appropriato (133;333), caratterizzato dal fatto che all'interno di detto reattore (101;301) sono previsti mezzi per generare una pluralità di stadi
 - 15 fluidizzati in serie (109;309) per provocare un incremento della viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) di detto flusso di pre-polimeri per PET
2. Reattore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto involucro (103) di detto reattore (101) ha una forma sostanzialmente parallelepipedica ed è disposto orizzontalmente.
- 20 3. Reattore secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detti mezzi comprendono una pluralità di setti verticali inferiori (105a) fissati alla base (107a) di detto reattore (101) ed una pluralità di setti verticali superiori (105b) fissati al soffitto (107b) di detto reattore (101), fra detti setti inferiori essendo generati detti stadi fluidizzati (109).
- 25 4. Reattore secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detti

erogatori (123) sono in numero tale e disposti in modo tale da produrre un sufficiente flusso di gas in corrispondenza di ciascun stadio fluidizzato (109).

5 5. Reattore secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detti erogatori (123) associati allo stesso stadio fluidizzato (109), sono dotati di dispositivi di riscaldamento (125) atti a portare il gas inerte che fluisce attraverso il fondo (104) del reattore (101) in corrispondenza di ciascun stadio fluidizzato (109) alla temperatura desiderata, ottenendo in tal modo il riscaldamento differenziato di detti stadi fluidizzati (109).

10 6. Reattore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto involucro (303) di detto reattore (301) ha una forma sostanzialmente cilindrica ed è disposto verticalmente.

15 7. Reattore secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detti mezzi comprendono una pluralità di mensole (305) fissate alla parete interna (307) di detto involucro (303) in corrispondenza delle quali vengono generati detti stadi fluidizzati (309).

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

20 8. Reattore secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che dette mensole (305), previste all'interno di detto involucro (303), sono fissate a detta parete interna (307) di detto involucro (303) in modo da estendersi radialmente, fino a circa la mezzeria della camera definita all'interno dell'involucro (303).

9. Reattore secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che dette mensole (305) sono preferibilmente ottenute mediante piastre metalliche forate.

25 10. Reattore secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che dette mensole (305), previste all'interno di detto involucro (303), sono inclinate

verso il basso.

11. Reattore secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che dette mensole (305) sono disposte sfalsate in modo da definire all'interno di detto reattore (301) un percorso obbligato per il flusso discendente di pre-polimeri.
- 5 12. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detti stadi fluidizzati in serie (109;309) sono in un numero pari a cinque.
13. Reattore secondo la rivendicazione 1, in cui detta una linea di alimentazione (111;311) è dotata di dispositivo (113;313) atto a controllare la
10 portata di pre-polimero amorfo di PET alimentato nonché ad evitare la fuoriuscita di gas.
14. Reattore secondo la rivendicazione 13, in cui detto dispositivo (113;313) è una rotocella.
15. Reattore secondo la rivendicazione 1, in cui detta linea di scarico
15 (141;341) è dotata di dispositivo (143;343) atto a scaricare il PET dopo polimerizzazione in fase solida nonché ad evitare la fuoriuscita di gas. **OLIMPIA VERGNANO**
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)
16. Reattore secondo la rivendicazione 15, in cui detto dispositivo (143;343) è una rotocella.
17. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti,
20 caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET presenta un valore di I.V. iniziale basso, generalmente un valore di I.V. nell'intervallo 0,20 ÷ 0,45 dl/g e preferibilmente un valore di I.V. pari a 0,30 dl/g.
18. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-
25 polimeri per PET è compreso nell'intervallo 0,35 ÷ 0,65 dl/g, preferibilmente

pari a 0,55 dl/g.

19. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-polimeri per PET è $\geq 0,06$ dl/g.

5 20. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-polimeri per PET è $\geq 0,20$ dl/g.

21. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET è un flusso di
10 sabbia per PET, essendo la dimensione delle particelle di sabbia preferibilmente compresa nell'intervallo $60 \div 300 \mu\text{m}$.

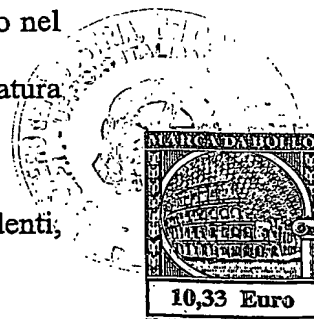
22. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET è un flusso di sabbia per PET, essendo la dimensione delle particelle di sabbia
15 preferibilmente compresa nell'intervallo $100 \div 250 \mu\text{m}$.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

23. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET alimentato nel reattore (101;301) è mantenuto in detto reattore (101;301) ad una temperatura compresa nell'intervallo $200 \div 235^\circ\text{C}$, preferibilmente pari a 230°C .

20 24. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET alimentato nel reattore (101;301) è mantenuto in detto reattore (101;301) ad una temperatura compresa nell'intervallo $205 \div 230^\circ\text{C}$.

25 25. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto gas è un gas inerte, preferibilmente azoto.



26. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui il flusso di detto gas in detto reattore è diretto in flusso incrociato oppure in controcorrente rispetto al flusso di detti granuli che attraversano detto reattore.
27. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui
5 il rapporto fra la massa del flusso di gas che attraversa il reattore e la massa di granuli di PET nel reattore è $> 0,62$.
28. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui il rapporto fra la massa del flusso di gas che attraversa il reattore e la massa di granuli di PET nel reattore è $> 0,9$.
- 10 29. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detto gas è un gas inerte o aria.
30. Reattore secondo la rivendicazione 29, in cui detto gas è aria con un punto di rugiada $< - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
31. Reattore secondo la rivendicazione 29, in cui detto gas è una miscela di
15 gas selezionati nel gruppo comprendente azoto, gas nobili, biossido di carbonio, monossido di carbonio e ossigeno ed in cui il contenuto di ossigeno è $< 10\%$ in peso.
32. Reattore secondo la rivendicazione 29, in cui detto gas è una miscela di gas selezionati nel gruppo comprendente azoto, gas nobili, biossido di carbonio, monossido di carbonio e ossigeno ed in cui il contenuto di ossigeno
20 è $< 6\%$ in peso.
33. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui il gas è ricircolato al reattore, dopo essere stato depurato delle impurità organiche, fino al raggiungimento di un livello di impurità organiche ≤ 100
25 p.p.m. in peso (CH_4 equivalente).

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

34. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui i granuli di PET hanno una forma irregolare con un volume compreso fra 0,05 e 10 mm³.

35. Reattore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui
5 in detto reattore i granuli di poliestere sono sottoposti a policondensazione in fase solida e/o essiccazione e/o cristallizzazione e/o dealdeizzazione.

36. Metodo per polimerizzare in continuo in fase solida il polietilentereftalato (PET), comprendente le fasi di:

- alimentare un flusso di pre-polimeri per PET a basso peso molecolare
10 in un reattore (101;301) mediante una linea di alimentazione (111;311);
- alimentare un gas in detto reattore (101;301) mediante una linea per gas (121;321) in flusso incrociato oppure in controcorrente rispetto a detto flusso di pre-polimeri per PET, caratterizzato dal fatto che detta polimerizzazione viene realizzata in una pluralità di stadi fluidizzati in serie (109;309) generati
15 all'interno di detto reattore (101;301) per provocare un incremento della viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) di detto flusso di pre-polimeri per PET.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

37. Metodo secondo la rivendicazione 36, caratterizzato dal fatto che detta polimerizzazione viene realizzata in un numero di stadi fluidizzati in serie
20 (109;309) pari a cinque.

38. Metodo secondo la rivendicazione 37, caratterizzato dal fatto che detta polimerizzazione viene realizzata in condizioni non-isotermiche.

39. Metodo secondo la rivendicazione 37, caratterizzato dal fatto che detta polimerizzazione viene realizzata in condizioni isotermiche.

25 40. Metodo secondo la rivendicazione 37, caratterizzato dal fatto che detta

polimerizzazione viene realizzata in un periodo di tempo preferibilmente di circa due ore.

41. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 40, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET presenta un
5 valore di I.V. iniziale basso, generalmente un valore di I.V. nell'intervallo $0,20 \div 0,45$ dl/g e preferibilmente un valore di I.V. pari a $0,30$ dl/g.

42. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 41, caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-polimeri per PET è compreso nell'intervallo $0,35 \div 0,65$ dl/g, preferibilmente
10 pari a $0,55$ dl/g.

43. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-polimeri per PET è $\geq 0,06$ dl/g.

44. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti,
15 caratterizzato dal fatto che detto incremento della I.V. di detto flusso di pre-polimeri per PET è $\geq 0,20$ dl/g.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

45. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 44, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET è un flusso di sabbia per PET, essendo la dimensione delle particelle di sabbia
20 preferibilmente compresa nell'intervallo $60 \div 300$ μm .

46. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 45, caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET è un flusso di sabbia per PET, essendo la dimensione delle particelle di sabbia preferibilmente compresa nell'intervallo $100 \div 250$ μm .

25 47. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 46,

caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET alimentato nel reattore (101;301) è mantenuto in detto reattore (101;301) ad una temperatura compresa nell'intervallo $200 \div 235$ °C, preferibilmente pari a 230 °C.

48. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 47,
5 caratterizzato dal fatto che detto flusso di pre-polimeri per PET alimentato nel reattore (101;301) è mantenuto in detto reattore (101;301) ad una temperatura compresa nell'intervallo $205 \div 230$ °C.

49. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 48,
caratterizzato dal fatto che detto gas è un gas inerte, preferibilmente azoto.

10 50. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 49, in cui il flusso di detto gas in detto reattore è diretto in flusso incrociato oppure in controcorrente rispetto al flusso di detti granuli che attraversano detto reattore.

51. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 50, in cui il rapporto fra la massa del flusso di gas che attraversa il reattore e la massa di
15 granuli di PET nel reattore è $> 0,62$.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

52. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 51, in cui il rapporto fra la massa del flusso di gas che attraversa il reattore e la massa di granuli di PET nel reattore è $> 0,9$.

53. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 52, in cui
20 detto gas è un gas inerte o aria.

54. Metodo secondo la rivendicazione 53, in cui detto gas è aria con un punto di rugiada $< - 30$ °C.

55. Metodo secondo la rivendicazione 53, in cui detto gas è una miscela di gas selezionati nel gruppo comprendente azoto, gas nobili, biossido di
25 carbonio, monossido di carbonio e ossigeno ed in cui il contenuto di ossigeno



è < 10% in peso.

56. Metodo secondo la rivendicazione 53, in cui detto gas è una miscela di gas selezionati nel gruppo comprendente azoto, gas nobili, biossido di carbonio, monossido di carbonio e ossigeno ed in cui il contenuto di ossigeno
5 è < 6% in peso.

57. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 56, in cui il gas è ricircolato al reattore, dopo essere stato depurato delle impurità organiche, fino al raggiungimento di un livello di impurità organiche ≤ 100 p.p.m. in peso (CH_4 equivalente).

10 58. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 57, in cui i granuli di PET hanno una forma irregolare con un volume compreso fra 0,05 e 10 mm^3 .

59. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 36 a 58, in cui in detto reattore i granuli di poliestere sono sottoposti a policondensazione in
15 fase solida e/o essiccazione e/o cristallizzazione e/o dealdeizzazione.

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIETÀ E PER GLI ALTRI)

Olimpia Vergnano



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

TO 2002A 001124

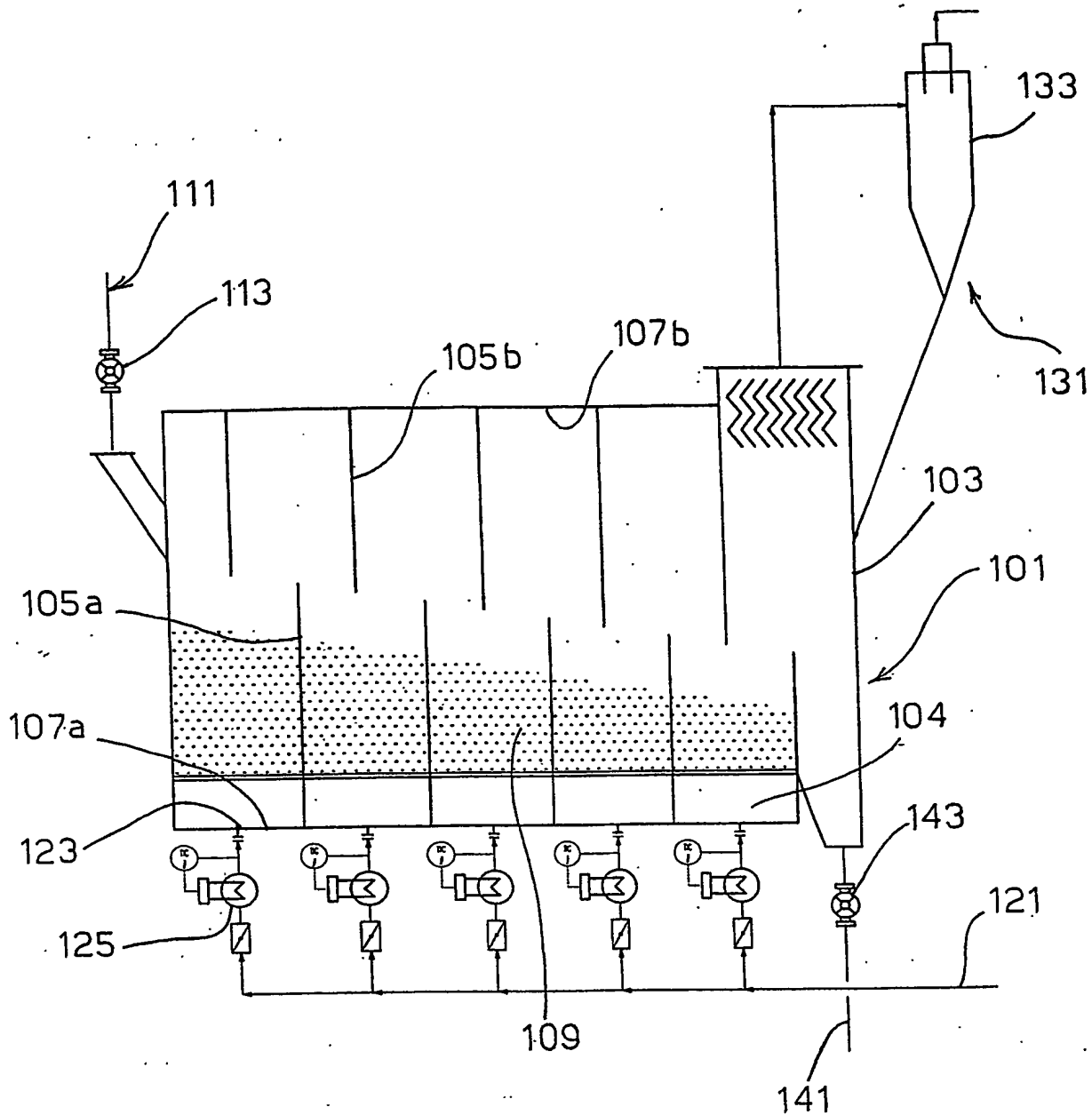


FIG. 1

[Handwritten signature]

CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIETÀ PER GLI ALTRI)

[Handwritten signature]

TO 2002A 001124

Viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) media verso numero di reattori a letto fluidizzato singolo per la polimerizzazione in fase solida di prepolimeri per PET con I.V. iniziale di 0,30 dl/g e tempo di residenza pari a 3 ore, a varie temperature

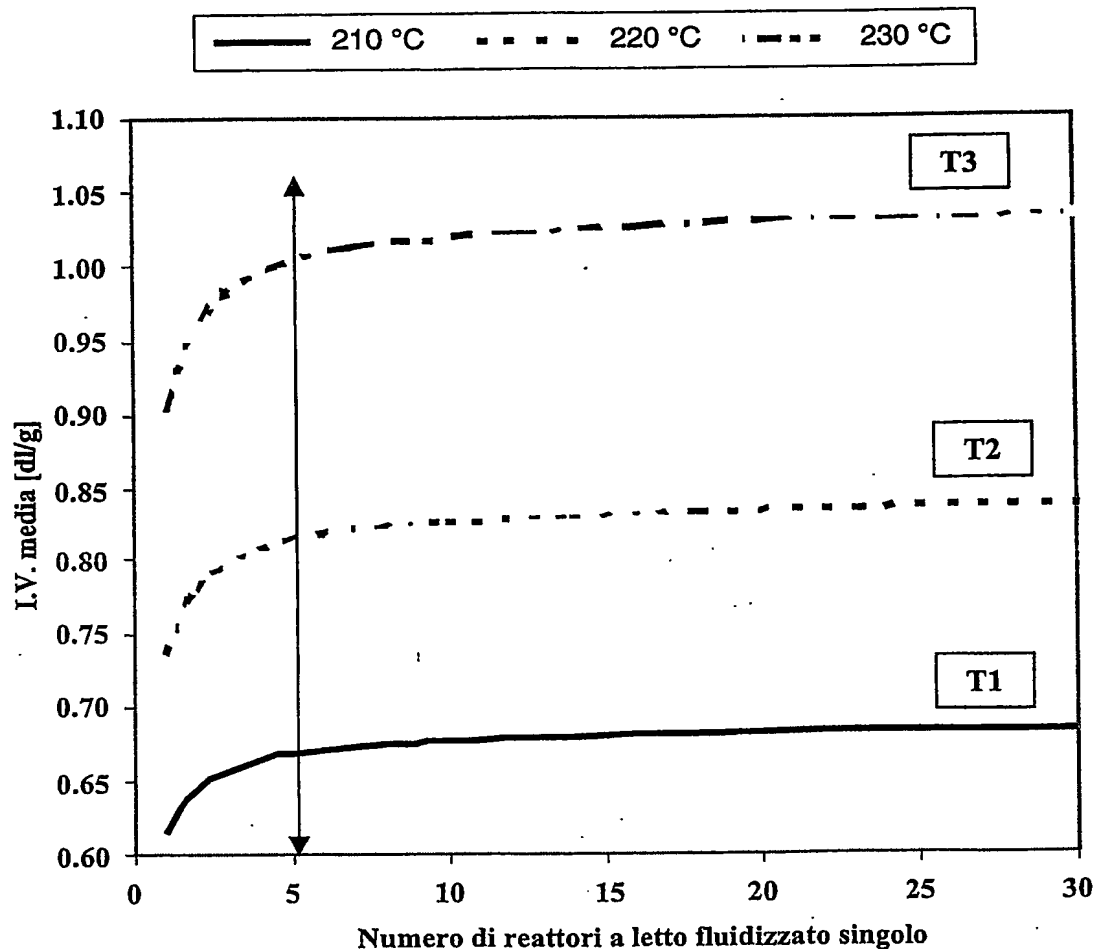


FIG. 2A

VB

CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGNANO

(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Olimpia Vergnano

TO 2002A 001124

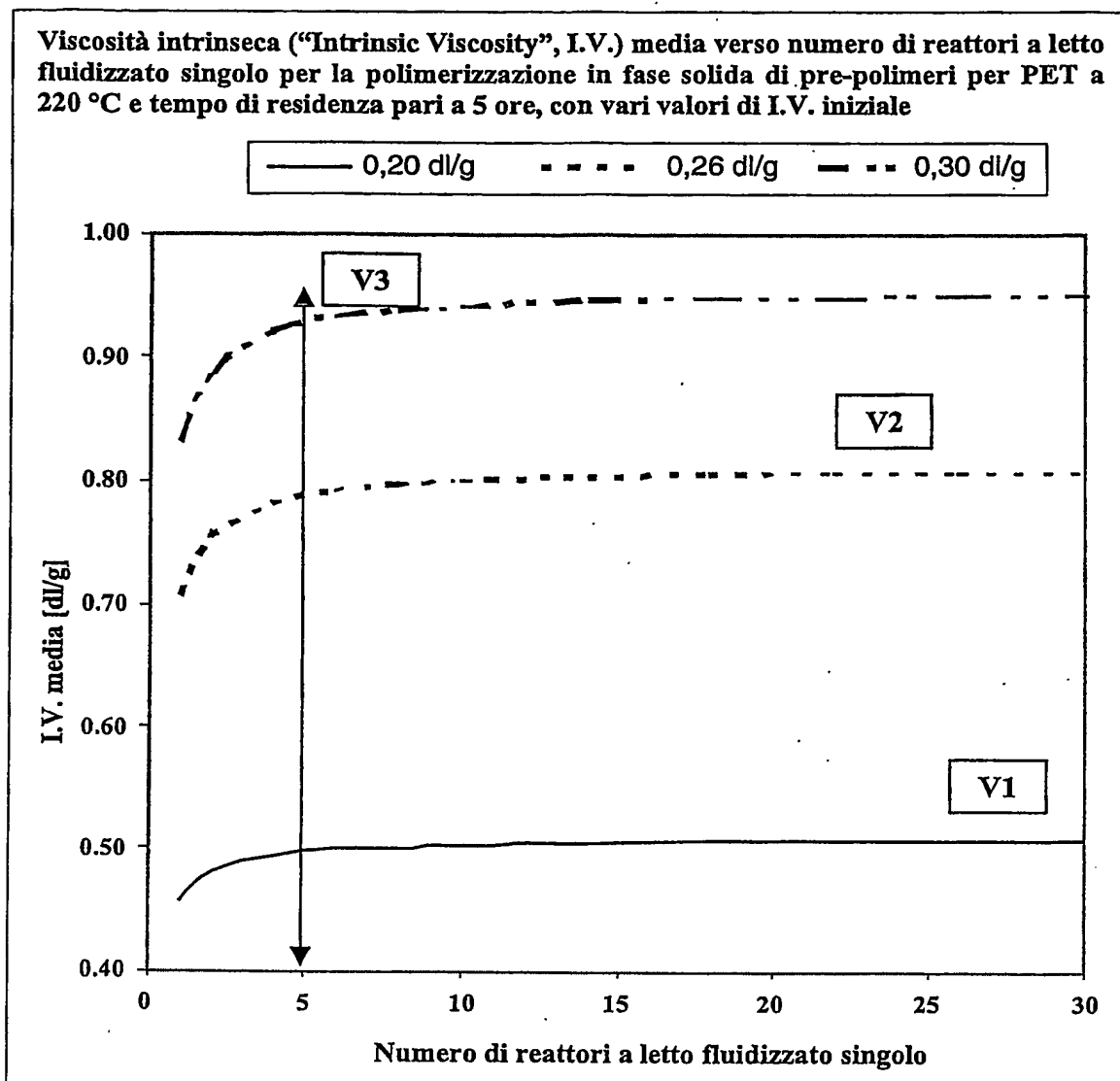


FIG. 2B



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Olimpia Vergnano



TO 2002A 001124

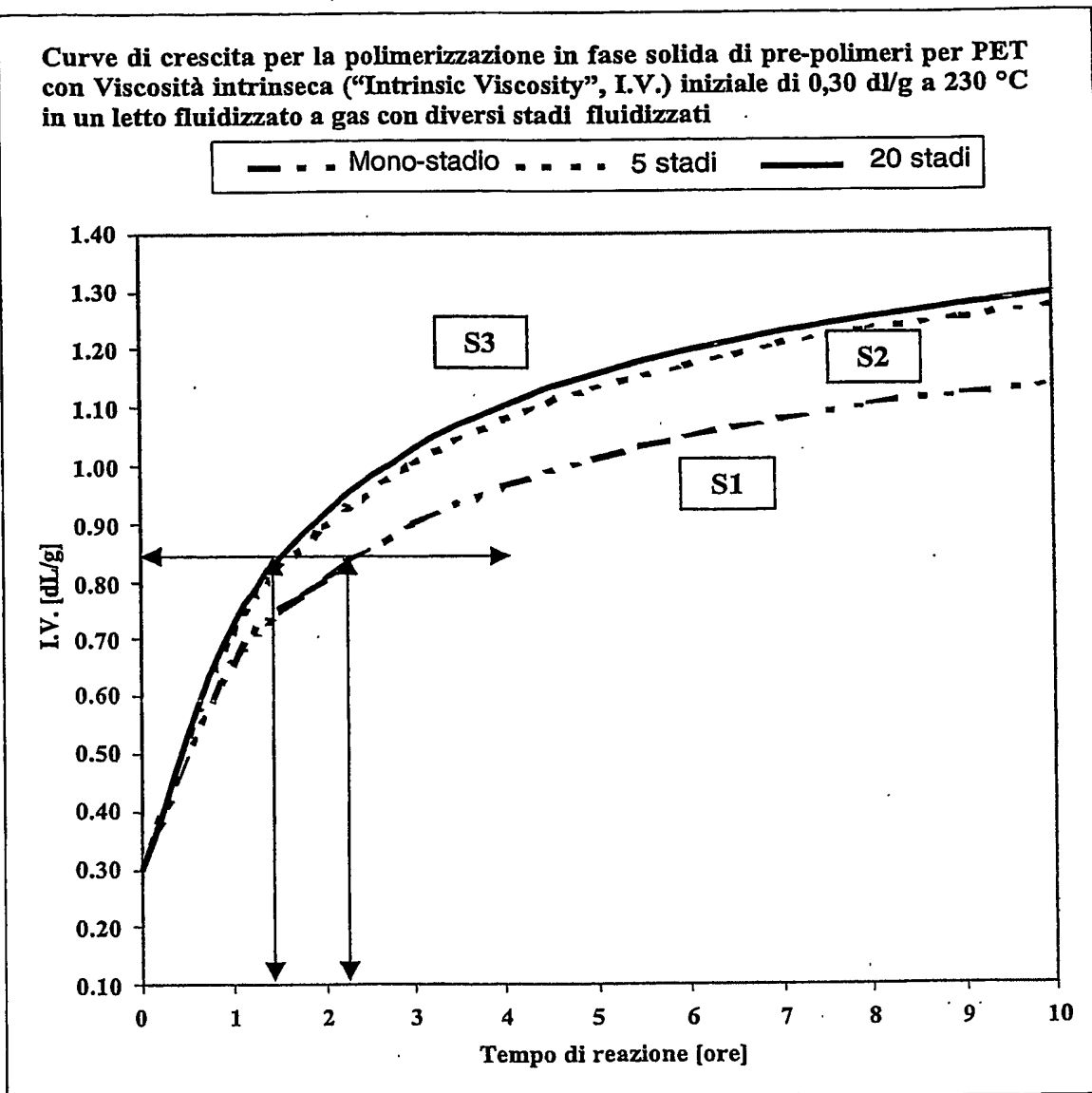


FIG. 2C



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Olimpia Vergnano

TO 2002 A 001124

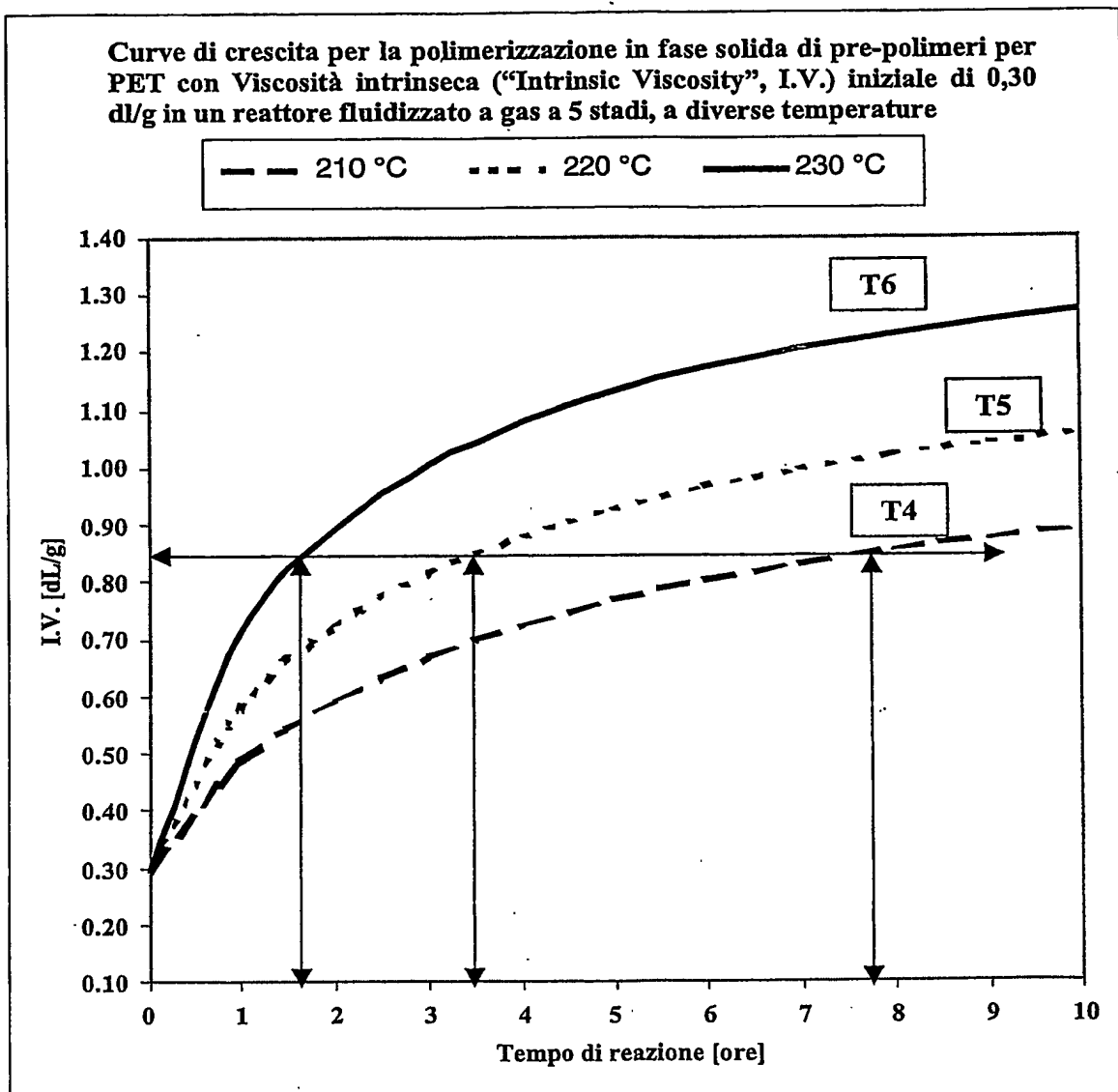


FIG. 2D



CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGHANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

De mpanterguano

TO 2002 A 001124

Curve di crescita per la polimerizzazione in fase solida di pre-polimeri per PET a 230 °C in un reattore fluidizzato a gas a 5 stadi, con vari valori di Viscosità intrinseca ("Intrinsic Viscosity", I.V.) iniziale

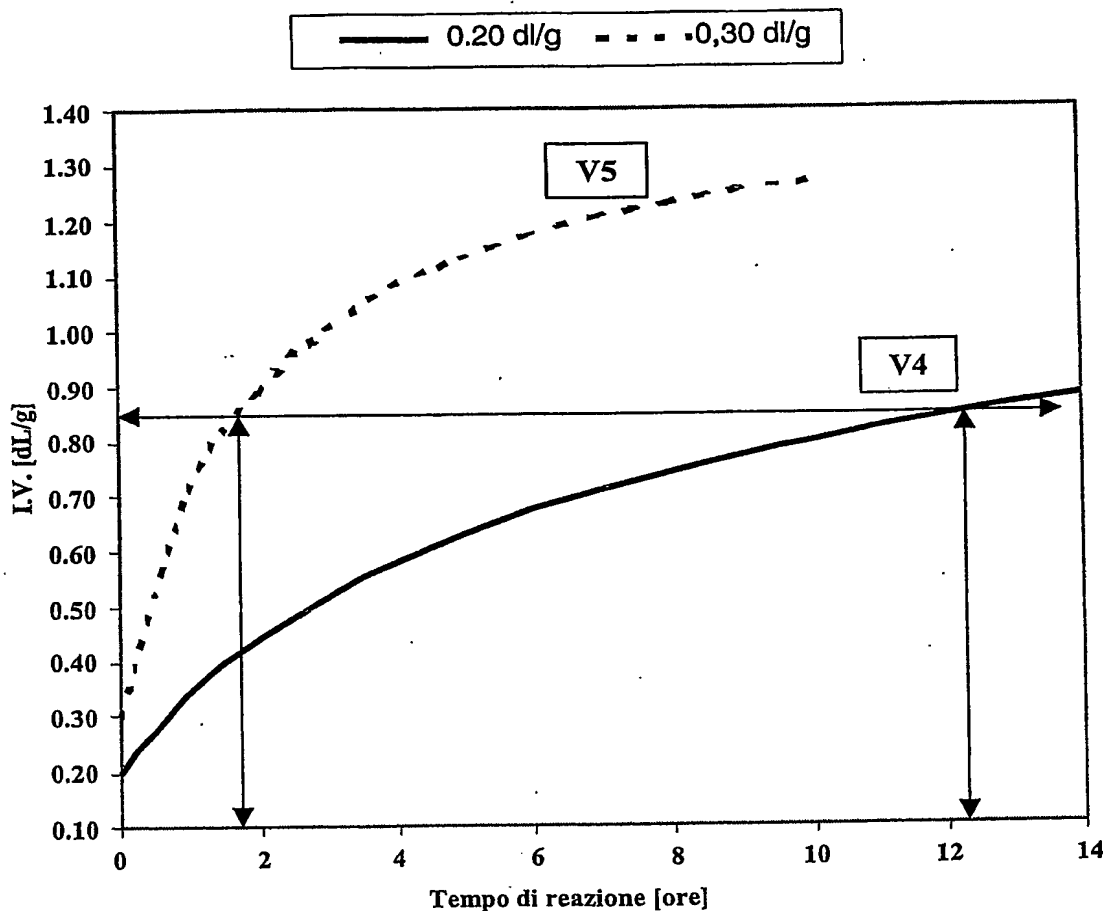


FIG. 2E

[Signature]
 DI TORINO
 ARTIGIANATO E AGRICOLTURA

OLIMPIA VERGNANO
 (IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

[Signature]

TO 2002A 001124

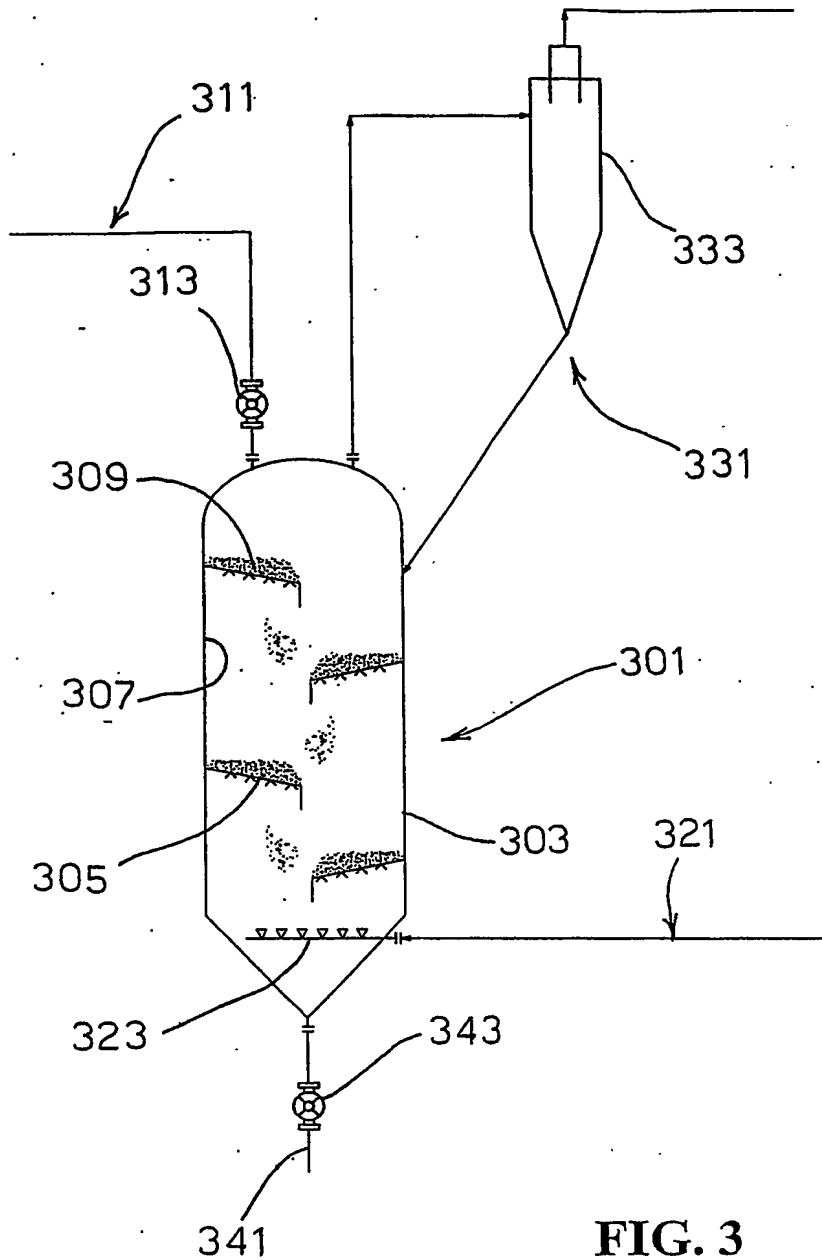


FIG. 3

[Signature]

CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA
DI TORINO

OLIMPIA VERGNANO
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

[Handwritten signature]

